

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2006年9月14日 (14.09.2006)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2006/095486 A1

(51) 国際特許分類:  
*A61K 8/37 (2006.01)* *A61Q 5/00 (2006.01)*  
*A61Q 1/00 (2006.01)* *A61Q 19/00 (2006.01)*

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/023287

(22) 国際出願日: 2005年12月19日 (19.12.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2005-110296 2005年3月10日 (10.03.2005) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 高級アルコール工業株式会社 (KOKYU ALCOHOL KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2870225 千葉県香取郡大栄町吉岡字久茂富641番地の6 Chiba (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 武田 享一 (TAKEDA, Kyoichi) [JP/JP]; 〒2870225 千葉県香取郡大栄町吉岡字久茂富641番地の6 高級アルコール工業株式会社内 Chiba (JP). 苗口 由貴 (KOKEGUCHI, Yukii) [JP/JP]; 〒2870225 千葉県香取郡大栄町吉岡字久茂富641番地の6 高級アルコール工業株式会社内 Chiba (JP). 吉田 麻吏 (YOSHIDA, Mari) [JP/JP]; 〒2870225 千葉県香取郡大栄町吉岡字久茂富641番地の6 高級アルコール工業株式会社内 Chiba (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:  
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTがゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドブック」を参照。

(54) Title: COSMETIC

(54) 発明の名称: 化粧料

(57) Abstract: A cosmetic containing a hydroxy compound obtained through reaction of a dihydric or higher hydricity alcohol, a monocarboxylic acid and a dimer acid, characterized in that the hydroxy compound is one obtained by reacting diglycerol with isostearic acid and thereafter reacting the resultant ester compound with a dimer acid, the diglycerol, isostearic acid and dimer acid used in a molar equivalent ratio of 1.0 : 1.4 to 1.6 : 0.5 to 0.8 in the reaction. Thus, there is provided a cosmetic containing a hydroxy compound of high hydroxyl value.

(57) 要約: 本発明は、2価以上のアルコール、1価のカルボン酸及びダイマー酸を反応して得られるヒドロキシ化合物を含有する化粧料において、ヒドロキシ化合物が、ジグリセリンとイソステアリン酸とを反応し、次いで、得られたエステル化合物とダイマー酸とを反応して得られ、かつ該反応におけるジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比が1.0 : 1.4~1.6 : 0.5~0.8であることを特徴とする化粧料である。本発明は、水酸基価が高いヒドロキシ化合物を含有する化粧料を提供する。

WO 2006/095486 A1

## 明細書

## 化粧料

## 技術分野

[0001] 本発明は、ジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸を反応して得られるヒドロキシ化合物を含有する化粧料に関する。

## 背景技術

[0002] 従来、化粧料等に使用する油性基材として種々のエステル化合物が知られている。

[0003] 特定のトリアジン系紫外線吸収剤とトリグリセリンダイマレートイソステアレートとを含有するサンスクリーン組成物が開示されている(ドイツ国特許公報 DE19724626参照)。このようなエステル化合物はW/O型乳化物の乳化剤として使用されている。

[0004] しかし、該エステル化合物は、他の油性基剤との相溶性に乏しい。また、トリグリセリン(6価のアルコール)、イソステアリン酸及びダイマー酸の縮合反応中に高粘度物質が生成し、均一なエステル化合物を再現性良く得ることが困難であった。

[0005] 炭素数4~22の2価アルコール及び炭素数3~22の3価以上のアルコールから選ばれる1種以上と、ダイマー酸及び水素添加ダイマー酸から選ばれる1種又は2種とのエステルを含有する油剤が開示されている(特開2002-275020号公報参照)。ここで、炭素数4~22の2価アルコールとダイマー酸とのエステルとして、例えば、デカンジオールとダイマー酸とのエステル化合物が挙げられ、また、炭素数3~22の3価以上のアルコールとダイマー酸とのエステルとして、例えば、グリセリンとダイマー酸とのエステル化合物が挙げられている。

[0006] しかし、該エステル化合物を製造する段階で高分子量ポリマー及び環状ポリマーが生成する。従って、反応器内物質の粘度が上昇し、均一なエステル化合物を再現性良く得ることは困難であった。

[0007] 1種又は2種のアルコールとダイマー酸とのエステル化合物又は3種以上のアルコールとダイマー酸とのエステル化合物を油性基剤として使用することが開示されている(特開2003-226609号公報参照)。該発明ではアルコールとして、高級アルコール、例えば、ベヘニルアルコール、ステアリルアルコール、イソステアリルアルコール、フィト

ステロール等を使用している。これらのエステル化合物はワックスタイプと言われ、その粘着性は小さい。

- [0008] ダイマー酸と硬化ヒマシ油を反応して得られる、数平均分子量が2,000～8,000であるオリゴマーを含有する化粧料が開示されている(特開2003-238332号公報参照)。しかし、該オリゴマーは、他の油性基剤との相溶性に乏しい。
- [0009] 上記の各文献に記載されているエステル化合物は、いずれも、他の各種化粧料、油性基剤との相溶性又は混和性に乏しく、化粧料中の含有量に制限が生じる。従って、粘着性、エモリエント性、油性感と言う実用特性に優れた化粧料を得ることが困難であった。
- [0010] ダイマー酸と2価以上のアルコールとのオリゴマーエステルを、1価のアルコール又は／及び1価のカルボン酸でエステル化したエステル(a)、若しくはダイマージオールと2価以上のカルボン酸とのオリゴマーエステルを、1価のアルコール又は／及び1価のカルボン酸でエステル化したエステル(b)を含有する油性基材が開示されている(特開2004-256515号公報参照)。
- [0011] エステル(a)の製造方法として、ダイマー酸と2価以上のアルコールとのオリゴマーエステルを得、このオリゴマーエステルのカルボキシル基又は／及び水酸基と、1価のアルコール又は／及び1価のカルボン酸をエステル化させる方法、並びにダイマー酸、2価以上のアルコール、及び1価のアルコール又は／及び1価のカルボン酸を一度にエステル化させる方法が開示されている。(b)の製造方法として、ダイマージオールと2価以上のカルボン酸とのオリゴマーエステルを得、このオリゴマーエステルのカルボキシル基又は／及び水酸基と、1価のアルコール又は／及び1価のカルボン酸をエステル化させる方法、並びにダイマージオール、2価以上のカルボン酸、及び1価のアルコール又は／及び1価のカルボン酸を一度にエステル化させる方法が開示されている。
- [0012] 実施例において、エステル(a)は、ダイマー酸と1,10-デカンジオール若しくはジエチレングリコールとのオリゴマーエステルを製造した後、このオリゴマーエステルを、混合アルコール(ベヘニルアルコール及びフィトステロール)でエステル化することにより製造されている(実施例7及び8)。エステル(b)は、ダイマー酸とダイマージオールとの

オリゴマーエステルを製造した後、このオリゴマーエステルを、イソステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、イソステアリン酸又は混合アルコール(ベヘニルアルコール、イソステアリルアルコール及びフィトステロール)でエステル化することにより(実施例1～5及び9)、かつダイマー酸とダイマージオールと混合アルコールを同時に反応させてエステル化することにより製造されている(実施例6)。エステル(b)は原料として、2価以上のアルコールに代えてダイマージオールを使用する。

[0013] これらのエステルの粘度(60°C)は250～4,200mPa・sであり、重量平均分子量は3,300～14,800であり、かつ水酸基価は3.4～18.1である(実施例1～9)。とりわけ水酸基価は著しく低く、保湿性又はエモリエント性に乏しいと言う欠点があった。

[0014] ポリグリセリン、ダイマー酸、並びに飽和脂肪酸及び/又は不飽和脂肪酸をエステル化反応して得た混合脂肪酸エステルを配合する化粧料が開示されている(特開2005-132729号公報参照)。実施例においては、ジグリセリン、ダイマー酸並びにカルボン酸を同時に反応器に仕込みエステル化している(実施例1及び2)。この際、ジグリセリン、カルボン酸及びダイマー酸のモル当量比は、夫々1.0:2.74:0.51及び1.0:2.22:1.02である。得られた混合脂肪酸エステルの水酸基価、粘度(60°C)及び数平均分子量は、実施例1では夫々、5、1,200mPa・s及び1,800であり、実施例2では夫々、2.5、7,200mPa・s及び5,500である。

[0015] このようにして得られたエステルは、上記と同じく水酸基価が著しく低い。

#### 発明の開示

##### 発明が解決しようとする課題

[0016] 本発明は、適度な水酸基価を有するヒドロキシ化合物を含有する化粧料を提供するものである。該ヒドロキシ化合物は、化粧料に配合すると優れたエモリエント性及び保湿性を付与し得るばかりではなく、優れた油性感、粘着性、保存安定性及び皮膚安全性をも付与し得る。

##### 課題を解決するための手段

[0017] 本発明者らは、ジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸を所定の順序及び所定量で反応させれば、ヒドロキシ化合物の水酸基価を適度な範囲に調整でき、かつ該ヒドロキシ化合物を含む化粧料が、上記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成

するに至った。

[0018] 即ち、本発明は、

(1)2価以上のアルコール、1価のカルボン酸及びダイマー酸を反応して得られるヒドロキシ化合物を含有する化粧料において、ヒドロキシ化合物が、ジグリセリンとイソステアリン酸などを反応し、次いで、得られたエステル化合物とダイマー酸とを反応して得られ、かつ該反応におけるジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比が1.0:1.4~1.6:0.5~0.8であることを特徴とする化粧料である。

[0019] 上記のように、特開2004-256515号公報にはエステル(a)及びエステル(b)を含有する油性基剤が開示されている。エステル(b)を製造するための原料としてダイマージオールを使用する。ジグリセリンを使用しない。エステル(a)を製造するための原料として、ダイマー酸、2価以上のアルコール及び1価のカルボン酸を使用する。2価以上のアルコールとして多数のアルコールが挙げられており、その一例としてジグリセリンが挙げられている。また、1価のカルボン酸として多数のカルボン酸が挙げられており、その一例としてイソステアリン酸が挙げられている。しかし、ジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸の組み合わせは記載されていない。実施例においては、2価以上のアルコールとして、1,10-デカンジオール又はジエチレングリコールが使用されており、ジグリセリンは使用されていない。実施例で得られたエステル(a)及びエステル(b)は、いずれもその水酸基価が3.4~18.1であり極めて小さい。また、特開2004-256515号公報には、2価以上のアルコールに対する1価のアルコール又は/及び1価のカルボン酸の使用量は開示されていない。

[0020] 本発明は、従来から知られている種々のエステル原料の中から、ジグリセリン及びイソステアリン酸を選び出し、かつこれらとダイマー酸とを所定の順序及び量で反応すると、特開2004-256515号公報では得られなかった、適度な水酸基価を有するヒドロキシ化合物を得ることに成功したのである。該ヒドロキシ化合物は、適度な水酸基価を有すると共に、高い粘性と一般に化粧料に利用される他の油性基剤との相溶性又は混和性とに優れているのである。

[0021] 本発明の好ましい態様として、

(2)ジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比が1.0:1.45~1.55:0.5

5～0.75であるところの上記(1)記載の化粧料、  
(3)ジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比が1.0:1.47～1.53:0.6～0.7であるところの上記(1)記載の化粧料、  
(4)ヒドロキシ化合物の水酸基価が30～80であるところの上記(1)～(3)のいずれか一つに記載の化粧料、  
(5)ヒドロキシ化合物の水酸基価が40～70であるところの上記(1)～(3)のいずれか一つに記載の化粧料、  
(6)ヒドロキシ化合物の粘度(60°C)が2,000～15,000mPa・sであるところの上記(1)～(5)のいずれか一つに記載の化粧料、  
(7)ヒドロキシ化合物の粘度(60°C)が2,500～10,000mPa・sであるところの上記(1)～(5)のいずれか一つに記載の化粧料、  
(8)ヒドロキシ化合物の粘度(60°C)が3,000～8,000mPa・sであるところの上記(1)～(5)のいずれか一つに記載の化粧料、  
(9)ヒドロキシ化合物の数平均分子量が2,000～7,000であるところの上記(1)～(8)のいずれか一つに記載の化粧料、  
(10)ヒドロキシ化合物の数平均分子量が3,000～6,000であるところの上記(1)～(8)のいずれか一つに記載の化粧料  
を挙げることができる。

### 発明の効果

[0022] 本発明の化粧料に含めるヒドロキシ化合物は適度な水酸基価を有する。従って、本発明の化粧料は、エモリエント性及び保湿性に優れる。加えて、該ヒドロキシ化合物は、適切な粘度及び数平均分子量を有する。従って、粘着性及び油性感等の実用特性、保存安定性及び皮膚安全性にも優れる化粧料を得ることができる。該ヒドロキシ化合物の水酸基価、粘度及び数平均分子量を適宜変更することにより、種々の化粧料に使用し得る。高粘性又は固形化粧料では、本願発明のヒドロキシ化合物を添加することにより、固形化剤、例えば、固形パラフィン、キャンデリラワックス、カルナバワックス、硬化ヒマシ油等の植物性ワックスの配合量を低減することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0023] 本発明におけるヒドロキシ化合物の製造に使用するジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸はいずれも公知の成分である。これらの成分として市販品を使用することができる。ジグリセリンとして、例えば、旭電化工業株式会社製「K-COL2」(商標)、阪本薬品工業株式会社製「ジグリセリン801」(商標)、SOLVAY社製「DIGLYCEROL」(商標)を使用することができる。イソステアリン酸として、例えば、高級アルコール工業(株)製「イソステリン酸EX」(商標)、ユニケマ社製「PRISORINE3505」(商標)、コグニス社製「Emersol 874」(商標)、アリゾナケミカル社製「Century 1115」、「Century 1107」(いずれも商標)を使用することができる。ダイマー酸としては、例えば、上記の全ての特許文献に記載されたものを使用することができる。市販品として、例えば、ユニケマ社製「PRIPOL1009」(商標)、コグニス社製「Empol 1062」、「Empol 1008」(いずれも商標)、アリゾナケミカル社製「Unidyme 14」、「Unidyme 14R」(いずれも商標)を挙げることができる。ここで、ダイマー酸とは、オレイン酸、リノール酸等の不飽和脂肪酸をDiels Alder反応で2分子重合した環状の2塩基酸である。上記市販のダイマー酸は、水添した後蒸留精製したもので、水添ダイマー酸とも呼ばれる。

[0024] 本発明におけるヒドロキシ化合物を製造する方法は、まず、ジグリセリンとイソステアリン酸とを反応させ(第1工程)、次いで、得られたエステル化合物とダイマー酸とを反応させる(第2工程)二段階法である。第1工程において、ジグリセリンのヒドロキシル基の反応性の相違により、ジグリセリンの1位(外側)のヒドロキシル基に優先的にイソステアリン酸が結合する。従って、得られたモノエステル及びジエステルは、ジグリセリンの1位のヒドロキシル基がエステル化された構造が多くなる。これをダイマー酸で更にエステル化すると残った2位(内側)のヒドロキシル基にダイマー酸が結合して、カップリングした構造のヒドロキシ化合物の割合が多くなる。これにより、ジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸を同時に反応させる一段階法に比べて、ヒドロキシ化合物の特性値、例えば、粘度、数平均分子量、水酸基価を的確に制御することができ、原料ロット間、反応器の種類及び寸法等で生ずる特性値のバラツキを解消することができる。

[0025] 二段階法の一例を挙げれば下記の通りである。第1工程において、ジグリセリン及びイソステアリン酸を反応器に充填し、次いで、徐々に昇温して生成水を留出させながら

ら、好ましくは100～250°C、より好ましくは180～240°Cに加熱する。該温度において、好ましくは生成水の留出がなくなるまで保持する。保持時間は、好ましくは2～50時間、より好ましくは3～40時間、更に好ましくは4～30時間である。第2工程においては、第1工程において得られたエステル化合物及びダイマー酸を反応器に充填し、次いで、第1工程と同様の条件で反応する。第1工程においては、ジグリセリンとイソステアリン酸とのエステル化合物の水酸基価が好ましくは150～330になるようとする。実際の操作においては、該エステル化合物の酸価を測定し、酸価が好ましくは5.0以下、より好ましくは3.0以下になるようとする。酸価は水酸基価より短時間で正確に測定し得る故、反応の制御がより容易となる。該酸価は化粧品原料規格に準拠して測定される。このようにして水酸基価(酸価)を制御することにより、第2工程において、第1工程において得られたエステル化合物と所定量のダイマー酸とを反応して、目的とするヒドロキシ化合物の粘度、水酸基価を容易に調整し得る。

[0026] 上記の反応は、好ましくは溶媒及び触媒を使用せずに実施される。これにより、再現性よく、均一な品質のヒドロキシ化合物を得ることができる。得られたヒドロキシ化合物中に溶媒及び触媒が残存することがないので、化粧料に含めた際の皮膚安全性にも優れる。一方、触媒及び溶媒を使用することもできる。これにより、反応時間の短縮を図ることができる。触媒としては、例えば、水酸化ナトリウム、パラトルエンスルホン酸、硫酸、塩酸、メタンスルホン酸、三フッ化硼素、フッ化水素等が挙げられる。溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン等が挙げられる。

[0027] ヒドロキシ化合物の製造において、ジグリセリンとイソステアリン酸とは、1.0:1.4～1.6、好ましくは1.0:1.45～1.55、より好ましくは1.0:1.47～1.53の比率(モル当量)で使用される。イソステアリン酸の比率が上記下限未満では、ヒドロキシ化合物の水酸基価が本発明の範囲を超える。上記上限を超えては、該水酸基価が本発明の範囲未満となる。両者の比を上記の範囲にすることにより、未反応のジグリセリンの発生による反応後のジグリセリン分離の問題、及びジエステル、トリエステル等の好ましくない副生成物の発生の問題を回避することができる。また、ジグリセリンとダイマー酸とは、1.0:0.5～0.8、好ましくは1.0:0.55～0.75、より好ましくは1.0:0.6～0.7の比率(モル当量)で使用される。ダイマー酸の比率が上記下限未満では、ヒドロキシ化合物の重合度

が上がらず粘性の低いオリゴマーとなり、上記上限を超えては、ヒドロキシ化合物の重合度の上昇が著しく、反応容器中でゲル化し、反応を完結できない。

- [0028] 得られたヒドロキシ化合物の水酸基価の上限は、80、好ましくは75、より好ましくは70であり、下限は、30、好ましくは35、より好ましくは40である。上記上限を超えては、油性基剤との相溶性が悪くなり、上記下限未満では、保湿性又はエモリエント性が乏しくなる。
- [0029] ヒドロキシ化合物の粘度(60°C)の上限は、好ましくは15,000mPa・s、より好ましくは10,000mPa・s、更に好ましくは8,000mPa・sであり、下限は、好ましくは2,000mPa・s、より好ましくは2,500mPa・s、更に好ましくは3,000mPa・sである。上記上限を超えては、取り扱いが困難になり、上記下限未満では、粘性に乏しくなり、化粧料用として好ましくない。
- [0030] ヒドロキシ化合物の数平均分子量の上限は、好ましくは7,000、より好ましくは6,000、更に好ましくは5,000であり、下限は、好ましくは2,000、より好ましくは2,500、更に好ましくは3,000である。上記上限を超えては、取り扱いが困難になり、上記下限未満では、粘性に乏しくなり、化粧料用として好ましくない。
- [0031] 本発明のヒドロキシ化合物の含有量は、化粧料の種類に依存するが、化粧料に対して、好ましくは0.5～70質量%、より好ましくは1.0～60質量%、更に好ましくは1.5～50質量%で含まれる。
- [0032] 以下の実施例においては、本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

#### 実施例

##### 合成例

各合成例及び比較合成例において使用した物質は特に記載のない限り下記の通りである。

ジグリセリン： 旭電化工業(株)製「K-COL2」(商標)

イソステアリン酸： 高級アルコール工業(株)製「イソステリン酸EX」(商標)

ダイマー酸： ユニケマ社製「PRIPOL1009」(商標)

ヒドロキシ化合物の粘度、数平均分子量及び水酸基価は以下のようにして測定した。

粘度:

ブルックフィールド粘度計 DV-II+ (スピンドルNo. 3、12rpm、60°C)により測定したものである。

数平均分子量:

下記条件において、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によりポリスチレン換算の相対分子量分布を測定して得たものである。

測定機種 東ソー株式会社製 SC-8010

カラム Shodex KF-800D及びKF-805L(各2本)

溶離液 THF

温度 カラム恒温槽 40°C

流速 1.0mL/min

注入量 100 μL(約0.2重量%/体積%)

溶解性 完全溶解

検出器 示差屈折計(R1)

水酸基価:

化粧品原料基準24.水酸基価測定法に準拠して測定したものである。

酸価:

化粧品原料基準18.酸価測定法に準拠して測定したものである。

#### [0034] 合成例1

攪拌装置、温度計、窒素ガス導入管、ディーンスターク水分計及びコンデンサーを取り付けた1000mLの4つロフラスコに、ジグリセリン133g(0.8mol)、イソステアリン酸341g(1.2mol)、溶媒としてのトルエン160 mL、及び触媒としての水酸化ナトリウム0.28gを仕込んだ。次いで、窒素を10mL/min流しながら200°Cに加熱した。該温度で、生成水を溶媒と共に沸させながら留去しつつ反応させた。生成水の留出が少なくなったところ

で温度を215°Cに上げて更に反応を続け、生成水の留出が無くなったところで反応を停止した。ここまで、反応開始から約5時間であった。ジグリセリンイソステアリン酸エステル(淡黄色粘性油状物)452g(水酸基価:229、酸価:0.8)が得られた。

上記の装置に、得られたジグリセリンイソステアリン酸エステル450gとダイマー酸224g(0.40mol)を仕込んだ。次いで、窒素を50mL/minで流しながら、上記と同じく200°C及び215°Cの温度で生成水を留去しつつ反応させ、生成水の留出が無くなったところで反応を停止した。ここまで、反応開始から約5時間であった。

得られた生成物に溶媒(トルエン)350mLを添加して粘性を低下させた後、これに活性白土(水澤化学株式会社製ガレオンアース)17gを添加した。次いで、約80°Cで30分間攪拌後濾過して、触媒を活性白土に吸着して除去した。ロータリーエバポレーターを使用して、得られたろ液から溶媒を除去し、ヒドロキシ化合物(淡黄色高粘性油状物)611gを得た。

反応に使用したジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比は1.0:1.5:0.5であった。

#### [0035] 合成例2

この合成例は触媒を使用しなかったものである。合成例1と同様の装置に、ジグリセリン133g(0.8mol)とイソステアリン酸341g(1.2mol)を仕込んだ。次いで、窒素を50mL/min流しながら200°Cに加熱した。該温度で、生成水を溶媒と共に沸させながら留去しつつ反応させた。生成水の留出が少なくなったところで温度を220°Cに上げて更に反応を続け、生成水の留出が無くなったところで反応を停止した。ここまで、反応開始から約8時間であった。ジグリセリンイソステアリン酸エステル(淡黄色粘性油状物)452g(水酸基価:232、酸価:0.6)が得られた。

上記の装置に、得られたジグリセリンイソステアリン酸エステル450gとダイマー酸224g(0.40mol)を仕込んだ。次いで、窒素を50mL/minで流しながら、上記と同じく200°C及び220°Cの温度で生成水を留去しつつ反応させ、生成水の留出がなくなったところで反応を停止した。ここまで、反応開始から約8時間であった。ヒドロキシ化合物(淡黄色高粘性油状物)662gが得られた。

反応に使用したジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比は1.0:1.

5:0.5であった。

[0036] 合成例3

第2工程におけるダイマー酸の仕込み量を291g(0.52mol)に変えた以外は合成例2と

同一にして実施した。ヒドロキシ化合物(淡黄色高粘性油状物)724gが得られた。

反応に使用したジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比は1.0:1.

5:0.65であった。

[0037] 合成例4

合成例1と同様の装置に、高級アルコール工業(株)製のジグリセリンイソステアリン酸エステル(リソレックス PGIS21(商標)、酸価:0.5、水酸基価:152.7)300g、ダイマー酸194.0g(0.34mol)、水酸化ナトリウム 0.15g及びトルエン130mLを仕込んだ。次いで、窒素を10mL/minで流しながら、215°Cの温度で生成水を留去しながら反応し、生成水の留出が無くなったところで反応を停止した。反応時間は約6時間であった。合成例1と同様の操作で、反応液から触媒を除去し、ヒドロキシ化合物(淡黄色粘性油状物)454gが得られた。

反応に使用したジグリセリンイソステアリン酸エステル及びダイマー酸のモル当量比は1.0:0.65であった。これは、ジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比に換算すると、1.0:1.5:0.65であった。

[0038] 合成例5

第1工程におけるイソステアリン酸の仕込み量を365g(1.28mol)、第2工程におけるダイマー酸の仕込み量を314g(0.56mol)に変えた以外は合成例1と同一にして実施した。ヒドロキシ化合物(淡黄色高粘性油状物)731gが得られた。

反応に使用したジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比は1.0:1.6:0.7であった。

[0039] 合成例6

第2工程におけるダイマー酸の仕込み量を358g(0.64mol)に変えた以外は合成例1と同一にして実施した。ヒドロキシ化合物(淡黄色高粘性油状物)729gが得られた。

反応に使用したジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比は1.0:1.5:0.8であった。

[0040] 合成例7

第1工程におけるイソステアリン酸の仕込み量を319g(1.12mol)、第2工程におけるダイマー酸の仕込み量を224g(0.40mol)に変えた以外は合成例1と同一にして実施した。

ヒドロキシ化合物(淡黄色高粘性油状物)621gが得られた。

反応に使用したジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比は1.0:1.4:0.5であった。

[0041] 比較合成例1

この比較合成例は、ドイツ国特許公報 DE19724626の方法に従って、ヒドロキシ化合物を製造したものである。合成例1と同様の装置に、トリグリセリン120g(0.5mol)とイソステアリン酸285g(1.0mol)を仕込み、合成例2と同一にして第1工程の反応を実施した。トリグリセリンイソステアリン酸エステル387gが得られた。

次いで、得られたトリグリセリンイソステアリン酸エステル387gとダイマー酸56g(0.10mol)を仕込み、合成例2と同一にして第2工程の反応を実施した。ヒドロキシ化合物(淡黄色高粘性油状物)483gが得られた。

[0042] 比較合成例2

この比較合成例は、特開2002-275020号公報記載の方法に従って、ヒドロキシ化合物を製造したものである。攪拌機、温度計及びガス導入管を備えた500mLの反応器に、ダイマー酸175.0g(0.304mol)及びグリセリン55.98g(0.608mol)を仕込んだ。次いで、窒素気流中で220°Cに加熱した。該温度で、生成水を溶媒と共に沸させながら留去しつつ反応させた。生成水の留出が少なくなったところで温度を240°Cに上げて更に反応を続け、生成水の留出が無くなったところで反応を停止した。ここまで、反応開始から約3時間であった。次いで、未反応のグリセリンを減圧下に留去して、グリセリンダイマー酸エステル(無色高粘度油状物)187.1gを得た。

[0043] 比較合成例3

この比較合成例は、特開2003-238332号公報の方法に従って、ヒドロキシ化合物を製造したものである。攪拌機、温度計、還流装置、窒素ガス供給ノズルを備えた5Lのガラス製4つロフラスコに、硬化ヒマシ油(川研ファインケミカル株式会社製、ヒマ硬P)2000g(1.92mol)、ダイマー酸549.6g(0.96mol)、トルエン200mL及びパラトルエンスルホ

ン酸8.2gを加えた。次いで、窒素気流下220°Cに加熱し、酸価が2以下になるまで反応した。次いで、80°Cに冷却して、トルエン1000mLを追加した後、温水洗浄して触媒を除去した。次いで、減圧下でトルエンを留去して、硬化ヒマシ油とダイマー酸とのオリゴマー2515gを得た。

[0044] 比較合成例4

この比較合成例は、特開2004-256515号公報の方法(エステル(b)を製造する方法)に従って、ヒドロキシ化合物を製造したものである。攪拌機、温度計及びガス導入管を備えた1Lの反応器に、ダイマー酸200g(0.348mol)、ダイマージオール(ユニケマ社製PRIPOL2033、商標)137g(0.253mol)、ヘプタン137g及びパラトルエンスルホン酸1.3gを仕込んだ。次いで、窒素気流中で100~110°Cに加熱し、生成する水を留去しながら3時間反応を実施して、ダイマー酸ダイマージオールオリゴマーエステルを得た。得られたダイマー酸ダイマージオールオリゴマーエステルにイソステアリルアルコール(コグニス社製、Speziol C18 ISOC、商標)47.9g(0.181mol)を仕込んだ。次いで、窒素気流中105~110°Cに加熱し、生成する水を留去しながら5時間反応を実施した。冷却後、残存する触媒を水洗して除去し、次いで、溶媒としてのヘプタンを回収した。目的とするエステル(淡黄色高粘性油状物)355gが得られた。

[0045] 比較合成例5

この比較合成例は、ダイマー酸の仕込み量が本発明の範囲を超えたものである。ダイマー酸を449g(0.80mol)仕込んだ以外は、合成例1と同一に実施した。生成水を留去しつつ反応させたが、第2工程において生成水の留出が無くなる前(反応開始から約2時間)に、粘度が急上昇して攪拌が困難になったため反応を停止した。ヒドロキシ化合物(黄色ゴム状物)885gが得られた。該ヒドロキシ化合物の特性値の測定は困難であり、精度の高い値は得られなかった。

反応に使用したジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比は1.0:1.5:1.0であった。

[0046] 比較合成例6

この比較合成例は、ダイマー酸の仕込み量が本発明の範囲未満である。ダイマー酸の仕込み量を224g(0.40mol)とした以外は、合成例1と同一に実施した。反応は生成

水の留出がなくなった時点で停止した。ヒドロキシ化合物(淡黄色高粘性油状物)656gが得られた。

反応に使用したジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比は1.0:1.5:0.4であった。

[0047] 比較合成例7

この比較例は、イソステアリン酸の仕込み量が本発明の範囲未満である。イソステアリン酸を272.8g(0.96mol)使用した以外は、合成例1と同一に実施した。生成物を100°C程度に冷却したところ、ゲル状物となった。該生成物の水酸基価は126であり、酸価は0.1であった。反応に使用したジグリセリンとイソステアリン酸とのモル当量比は1.0:1.2であった。

該生成物を25°Cまで冷却したところ、2層に分離した。下層部分を分液し、高粘性液体8.5gを回収した。これを分析したところ、未反応のジグリセリンであった。上層に溶解した量を含めた未反応のジグリセリンの総量は、23.7gであり、反応仕込み量の14%に相当した。イソステアリン酸の添加量が少ない場合、反応は完結せず、未反応のジグリセリンを多く含有した生成物しか得ることができなかつた。該生成物とダイマー酸とを反応すると、ジグリセリンとダイマー酸との縮合物を不純物として多く含有する生成物となり、目的とするヒドロキシ化合物を殆ど得ることはできなかつた。

[0048] 比較合成例8

この比較例は、イソステアリン酸の仕込み量が本発明の範囲を超えるものである。イソステアリン酸を409.2g(1.44mol)使用した以外は、合成例1と同一に実施した。ジグリセリンイソステアリン酸エステル(淡黄色粘性油状物)585g(水酸基価:166、酸価:1.1)が得られた。該生成物に、未反応のジグリセリンの分離や析出はなかつた。

該生成物500gを2Lのフラスコに移し、ダイマー酸219g(0.39mol)を添加して同様の操作にて、生成水を留去しつつ反応させ、生成水の留出が無くなったところで反応を停止した。

得られた生成物に溶媒(トルエン)400mLを添加して粘性を低下させた後、これに活性白土(水澤化学株式会社製ガレオンアース)22gを添加した。次いで、約80°Cで30分間攪拌後濾過して、触媒を活性白土に吸着して除去した。ロータリーエバポレーター

を使用して、得られたろ液から溶媒を除去し、ヒドロキシ化合物(淡黄色高粘性油状物)705gを得た。

反応に使用したジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比は1.0:1.8:0.5であった。

[0049] 比較合成例9

この比較合成例は、特開2004-256515号公報の方法に従って、ジグリセリンとダイマー酸とを先に反応したものである。合成例1と同一の装置に、ジグリセリン133g(0.8mol)、ダイマー酸224g(0.4mol)、溶媒としてのトルエンを160 mL、及び触媒としての水酸化ナトリウム0.28gを仕込んだ。次いで、合成例1と同一にして反応させた。得られた生成物を100°C程度に冷却したところ、ゲル状物となった。該生成物の酸価は3.8であった。

該生成物にイソステアリン酸341g(1.2mol)を添加した。次いで、上記と同様にして反応を実施した。得られた生成物にはゲル状物が残存しており、不均一であった。得られた生成物の酸価は38と高く、反応は完結していなかった。

表1に合成例及び比較合成例により得られた各物質の性状を示す。

[表1]

表1.

|                       | モル当量比  |          | 粘度<br>(mPa·s、60°C) | 数平均分子量 | 水酸基価 | 酸価    |
|-----------------------|--------|----------|--------------------|--------|------|-------|
|                       | ジグリセリン | イソステアリン酸 |                    |        |      |       |
| 合成例 1                 | 1.00   | 1.50     | 0.50               | 2500   | 2600 | 70.1  |
| 合成例 2                 | 1.00   | 1.50     | 0.50               | 3100   | 3100 | 72.5  |
| 合成例 3                 | 1.00   | 1.50     | 0.65               | 4600   | 4600 | 54.3  |
| 合成例 4                 | 1.00   | 1.50     | 0.65               | 3900   | 4400 | 53.5  |
| 合成例 5                 | 1.00   | 1.60     | 0.70               | 8500   | 5100 | 38.6  |
| 合成例 6                 | 1.00   | 1.50     | 0.80               | 11500  | 6600 | 40.5  |
| 合成例 7                 | 1.00   | 1.40     | 0.50               | 2100   | 2300 | 79.1  |
| 比較合成例 1               | —      | —        | —                  | 14900  | 2000 | 110.3 |
| 比較合成例 2               | —      | —        | —                  | 27000  | 2300 | 158.7 |
| 比較合成例 3               | —      | —        | —                  | 4400   | 3600 | 81.7  |
| 比較合成例 4               | —      | —        | —                  | 4200   | 4500 | 3.4   |
| 比較合成例 5               | 1.00   | 1.50     | 1.00               | 42000  | — *1 | — *1  |
| 比較合成例 6               | 1.00   | 1.50     | 0.40               | 1500   | 1800 | 93.0  |
| 比較合成例 7 <sup>*2</sup> | 1.00   | 1.20     | —                  | —      | —    | —     |
| 比較合成例 8               | 1.00   | 1.80     | 0.50               | 980    | 3300 | 24.8  |
| 比較合成例 9               | 1.00   | 1.50     | 0.50               | — *1   | — *1 | 38.0  |

\* 1:測定不能

\* 2:目的物が得られなかった

合成例1～7において本発明のヒドロキシ化合物を製造した。得られたヒドロキシ化合物はいずれも適切な水酸基価を有していた。合成例1は触媒を使用したものである。触媒を使用しなかった合成例2に比べて反応時間を短縮することができた。合成例3は、ダイマー酸の添加量を増やした以外は、合成例2と同様に実施したものである。水酸基価は低下し、粘度及び数平均分子量は増加した。合成例4は、市販のジグリセリンイソステアリン酸エステルを使用し、更に、触媒を使用した以外は、合成例3と同様に実施したものである。合成例3とほぼ同様の特性値が得られた。合成例5は、イソステアリン酸及びダイマー酸の仕込み量を増加した以外は、合成例1と同様に実施したものである。水酸基価が大きく低下し、粘度及び数平均分子量が大きく増加した。得られたヒドロキシ化合物は本発明の効果を奏するものであった。合成例6は、ダイマー酸の仕込み量を増加した以外は、合成例1と同様に実施したものである。粘度及び数平均分子量が大きく増加した。合成例7は、イソステアリン酸の仕込み量を低下したものである。合成例1とほぼ同様の特性値が得られた。

比較合成例1は、ドイツ国特許公報DE19724626記載の方法に従って、ヒドロキシ化合物を製造したものである。得られたヒドロキシ化合物の水酸基価は著しく高かった。比較合成例2は、特開2002-275020号公報記載の方法に従って、ヒドロキシ化合物を製造したものである。得られたヒドロキシ化合物の水酸基価は著しく大きく、かつ粘度も著しく大きいものとなった。比較合成例3は、特開2003-238332号公報記載の方法に従って、ヒドロキシ化合物を製造したものである。水酸基価は大きかった。比較合成例4は、特開2004-256515号公報記載の方法に従って、ヒドロキシ化合物を製造したものである。得られたヒドロキシ化合物の水酸基価は著しく小さかった。比較合成例5は、ダイマー酸の仕込み量が本発明の範囲を超えた以外、合成例1と同様に実施したものである。著しく粘度の高いヒドロキシ化合物が得られ、水酸基価及び数平均分子量の測定はできなかった。比較合成例6は、ダイマー酸の仕込み量が本発明の範囲を未満であった以外、合成例1と同様に実施したものである。得られたヒドロキシ化合物の粘度及び数平均分子量は著しく低かった。一方、水酸基価は高かった。比較合成例7は、イソステアリン酸の仕込み量が本発明の範囲未満であった以外は、

合成例1と同様に実施したものである。目的とするヒドロキシ化合物が得られなかつた。比較合成例8は、イソステアリン酸の仕込み量が本発明の範囲を超えた以外は、合成例1と同様に実施したものである。得られたヒドロキシ化合物の水酸基価、粘度及び数平均分子量はいずれも著しく低かつた。比較合成例9は、特開2004-256515号公報記載の方法に従つて、ジグリセリンとダイマー酸とを先に反応したものである。反応が完結せず、所望のヒドロキシ化合物は得られなかつた。

合成例及び比較合成例により得られた各物質の相溶性、抱水性及びポリアミド樹脂との溶解性を示す。

[0050] 相溶性試験

合成例及び比較合成例で得られたヒドロキシ化合物を試料として使用した。化粧料として通常使用される各油性基剤(90質量%)に該ヒドロキシ化合物(10質量%)を80～90℃の湯浴中で約30分間攪拌しながら溶解した後、50℃まで攪拌冷却し、25℃の恒温室に保存した。1週間後の状態を目視により評価した。評価結果は、相溶ありは「G」、濁り、あるいはやや分離ありは「M」、完全分離は「B」により示した。結果を表2に示した。

[表2-1]

表2-1.

| 油性基剤                 | 合成例 1 | 合成例 2 | 合成例 3 | 合成例 4 | 合成例 5 | 合成例 6 |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| トリスティアリ酸ホウケリセリル-2    | G     | G     | G     | G     | G     | G     |
| リノ酸ジイソステアリル          | G     | G     | G     | G     | G     | G     |
| イノナン酸イソトリニル          | G     | G     | G     | G     | G     | G     |
| エチルヘキサン酸セチル          | G     | G     | G     | G     | G     | G     |
| エチルヘキサン酸ヘキシルデシル      | G     | G     | G     | G     | G     | G     |
| ジエチルヘキサン酸オヘンチルグリコール  | G     | G     | G     | G     | G     | G     |
| ドリチルヘキサン             | G     | G     | G     | G     | G     | G     |
| トリエチルヘキサン酸リチクロールプロパン | G     | G     | G     | G     | G     | G     |
| テトラエチルヘキサン酸ヘンタエリスリチル | G     | G     | G     | G     | G     | G     |
| テライソステアリ酸ヘンタエリスリチル   | G     | G     | G     | G     | G     | G     |

[表2-2]

表2-2.

| 油性基剤                   | 合成例 7 | 比較合成例 1 | 比較合成例 2 | 比較合成例 3 | 比較合成例 4 | 比較合成例 5 |
|------------------------|-------|---------|---------|---------|---------|---------|
| トリイソステアリン酸ポリ(クリセチル)-2  | G     | G       | G       | M       | G       | B       |
| リノ酸ジイステアリル             | G     | G       | G       | M       | G       | B       |
| イソノナン酸ジトリデシル           | G     | G       | M       | B       | G       | B       |
| エチルヘキサン酸セチル            | M     | G       | M       | B       | G       | B       |
| エチルヘキサン酸ヘキシルデシル        | M     | G       | M       | B       | G       | B       |
| ジエチルヘキサン酸オベンチルグリコール    | M     | M       | B       | B       | G       | B       |
| トリエチルヘキサンオノン           | M     | M       | B       | B       | G       | B       |
| トリエチルヘキサン酸トリクロールフルオロバン | M     | M       | B       | B       | M       | B       |
| テトラエチルヘキサン酸ヘキサエリスチル    | M     | M       | B       | B       | M       | B       |
| テライソステアリノ酸ヘキサエリスチル     | M     | B       | M       | B       | M       | B       |

[表2-3]

表2-3.

| 油性基剤                  | 比較合成例 6 | 比較合成例 7 | 比較合成例 8 | 比較合成例 9 |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|
| トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2   | G       | —       | G       | —       |
| リノ酸ジイミステアリル           | G       | —       | G       | —       |
| イノナン酸イカリテシル           | M       | —       | G       | —       |
| エチルヘキサン酸セチル           | M       | —       | G       | —       |
| エチルヘキサン酸ヘキシルデシル       | B       | —       | G       | —       |
| ジエチルヘキサン酸オヘンチルグリコール   | B       | —       | G       | —       |
| トリエチルヘキサノイン           | B       | —       | G       | —       |
| トリエチルヘキサン酸トリメチロールブロパン | B       | —       | G       | —       |
| テラエチルヘキサン酸ヘンタエリスリチル   | B       | —       | G       | —       |
| トライイソステアリン酸ヘンタエリスリチル  | B       | —       | G       | —       |

## [0051] 抱水性(保湿性)試験

合成例及び比較合成例で得られたヒドロキシ化合物を試料として使用した。35°Cに保溫した容器に該ヒドロキシ化合物(35°C)を10g秤量し、35°Cの精製水を滴下して練りこみ、水が均一に混合出来なくなった時点で終了した。25°Cで24時間保存した後、該ヒドロキシ化合物から分離した水の量を測定した。抱水量(%)は、最終的にヒドロキシ化合物に含まれる精製水量と開始時のエステル化物重量(10g)との比率で示した。抱水量が300%以上のものは「G」、200%以上300%未満のものは「M」、200%未満のものは「B」により示した。結果を表3に示した。

[表3]

| 合成例 1   |  | 合成例 2   |  | 合成例 3   |  | 合成例 4   |  | 合成例 5   |  | 合成例 6   |  |
|---------|--|---------|--|---------|--|---------|--|---------|--|---------|--|
| G       |  | G       |  | G       |  | G       |  | G       |  | G       |  |
| 合成例 7   |  | 比較合成例 1 |  | 比較合成例 2 |  | 比較合成例 3 |  | 比較合成例 4 |  | 比較合成例 5 |  |
| G       |  | M       |  | G       |  | M       |  | B       |  | B       |  |
| 比較合成例 6 |  | 比較合成例 7 |  | 比較合成例 8 |  | 比較合成例 9 |  | —       |  | —       |  |
| M       |  | —       |  | B       |  | —       |  | —       |  | —       |  |

表3.

[0052] 溶解性試験

合成例及び比較合成例で得られたヒドロキシ化合物と増粘剤であるポリアミド樹脂との溶解性試験を実施した。ポリアミド樹脂として、アミド末端ポリアミド(米国Arizona CHEMICAL製、Sylvaclear A200V)及びエステル末端ポリアミド(米国Arizona CHEMIC

AL製、Uniclear100VG)を使用した。ヒドロキシ化合物(95質量%)及びポリアミド樹脂(5質量%)を90～100℃で約60分間攪拌しながら湯浴中で溶解した後、50℃まで攪拌冷却し、25℃の恒温室に保存した。1週間後の状態を目視により評価した。評価結果は、透明性が高いものは「G」、濁り、あるいはやや分離があるものは「M」、完全分離は「B」により示した。結果を表4に示した。

[表4-1]

表4-1. アミド末端ポリアミド樹脂との溶解性

|         | 合成例 1   | 合成例 2   | 合成例 3   | 合成例 4   | 合成例 5   | 合成例 6   |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 評価結果    | G       | G       | G       | G       | G       | G       |
| 合成例 7   | 比較合成例 1 | 比較合成例 2 | 比較合成例 3 | 比較合成例 4 | 比較合成例 5 | 比較合成例 6 |
| 評価結果    | G       | M       | G       | B       | B       | B       |
| 比較合成例 6 | 比較合成例 7 | 比較合成例 8 | 比較合成例 9 |         |         |         |
| 評価結果    | M       | —       | M       | —       |         |         |

[表4-2]

表4-2. エステル末端ポリアミド樹脂との溶解性

|      | 合成例 1   | 合成例 2   | 合成例 3   | 合成例 4   | 合成例 5   | 合成例 6   |
|------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 評価結果 | G       | G       | G       | G       | G       | G       |
|      | 合成例 7   | 比較合成例 1 | 比較合成例 2 | 比較合成例 3 | 比較合成例 4 | 比較合成例 5 |
| 評価結果 | G       | M       | G       | B       | B       | B       |
|      | 比較合成例 6 | 比較合成例 7 | 比較合成例 8 | 比較合成例 9 |         |         |
| 評価結果 | M       | —       | M       | —       |         |         |

表2～4から明らかなように、本発明の化粧料に使用するヒドロキシ化合物は、各種油性基剤と良好な相溶性を示し、抱水性に優れ、かつポリアミド樹脂との相溶性に優れていることが分かった。

一方、比較合成例1のヒドロキシ化合物は各種油性基材と比較的良好な相溶性を示

すものの、テトライソステアリン酸ペンタエリスリチルとは相溶性を示さなかつた。また、抱水性及びポリアミド樹脂との相溶性に劣るものであつた。比較合成例2のヒドロキシ化合物は抱水性及びポリアミド樹脂との相溶性に優れていたが、油性基材との相溶性に劣っていた。比較合成例4及び8のヒドロキシ化合物は油性基材と比較的良好な相溶性を示すものの、抱水性及びポリアミド樹脂との相溶性に劣るものであつた。比較合成例3、5及び6のヒドロキシ化合物は、油性基材との相溶性、抱水性及びポリアミド樹脂との相溶性の全てに劣っていた。

[0053] 実施例

各実施例及び比較例において使用した成分は表5の通りである。

[表5]

表5.

| 商標                   | 成分名                     | 製造会社名            |
|----------------------|-------------------------|------------------|
| DPG-RF               | DPG                     | クラレ              |
| オリーブスクワラン            | スクワラン                   | 高級アルコール工業        |
| ICEH                 | エチルヘキサン酸ヘキシルデシル         | 高級アルコール工業        |
| ベヘニルアルコール 65         | ベヘニルアルコール               | 高級アルコール工業        |
| NIKKOL DGMS          | ステアリン酸ポリグリセリル-2         | 日光ケミカルズ          |
| NIKKOL Decaglyn 1-SV | ステアリン酸ポリグリセリル-10        | 日光ケミカルズ          |
| リソレックス PGL101        | ラウリン酸ポリグリセリル-10         | 高級アルコール工業        |
| NIKKOL SS-10         | ステアリン酸ソルビタン             | 日光ケミカルズ          |
| TSF451-100A          | ジメチコン                   | 東芝シリコーン          |
| ジオール PD              | ベンチレングリコール              | 高級アルコール工業        |
| トリオール VE             | グリセリン                   | 高級アルコール工業        |
| アミソフト HS-11(P)       | ステアロイルグルタミン酸Na          | 味の素              |
| KELTROL T            | キサンタンガム                 | 三品               |
| カーボボール ETD2050       | カルボマー                   | 日光ケミカルズ          |
| リソレックス PGIS21        | イソステアリン酸ポリグリセリル-2       | 高級アルコール工業        |
| リソレックス PGIS32        | ジイソステアリン酸ポリグリセリル-3      | 高級アルコール工業        |
| リソレックス PGIS101       | イソステアリン酸ポリグリセリル-10      | 高級アルコール工業        |
| KAK NDO              | ジエチルヘキサン酸ネオベンチルグリコール    | 高級アルコール工業        |
| レオパール TT             | (パルミチン酸/エチルヘキサン酸)デキストリン | 千葉製粉             |
| 精製マイクロクリスタリンワックス     | マイクロクリスタリンワックス          | 日興リカ             |
| MT-100TV             | 酸化チタン、水酸化アルミニウム、ステアリン酸  | ティカ              |
| カチナール HC-100         | ポリグオタニウム-10             | 東邦化学工業           |
| オバゾリン LB-SF          | ラウリルベタイン、水              | 東邦化学工業           |
| アミゾール CDE            | コカミドDEA                 | 川研ファインケミカル       |
| エルファコス GT 282S       | セチアレス-60ミリストルグリコール      | ライオン             |
| ネオスコープ CN-30SF       | ココイルメチルタウリンNa、水         | 東邦化学工業           |
| アルスコープ TH-330        | ラウレス硫酸Na、水              | 東邦化学工業           |
| GENAPOL PMS          | ジステアリン酸グリコール            | クラリアントジャパン       |
| カチナール MPAS           | ステアラミドプロビルジメチルアミン       | 東邦化学工業           |
| BY22-029             | 高重合メチルポリシロキサン(1)        | 東レ・ダウコーニング・シリコーン |
| リソレックス PGIS23        | トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2     | 高級アルコール工業        |
| ボエム V-100            | ステアリン酸グリセリル             | 理研ビタミン           |
| アムレブス PC             | パルミチン酸セチル               | 高級アルコール工業        |
| セトステアリルアルコール         | セトステアリルアルコール            | 高級アルコール工業        |
| アーカード 22-80          | ベヘントリモニウムクロリド           | ライオン             |

|                      |                          |                      |
|----------------------|--------------------------|----------------------|
| カチオン DS              | クオタニウム-18                | 三洋化成工業               |
| エマレックス 603           | ステアレス-3                  | 日本エマルジョン             |
| エマレックス 606           | ステアレス-6                  | 日本エマルジョン             |
| メトローズ 60SH-4000      | ヒドロキシプロピルメチルセルロース        | 信越化学工業               |
| NIPAGIN M            | メチルパラベン                  | クラリアントジャパン           |
| ハイソルブ EPH            | フェノキシエタノール               | 東邦化学工業               |
| リポフロー MN             | ポリクオタニウム-7               | ライオン                 |
| プロモイス シルク-1000Q      | 加水分解シルク                  | 成和化成                 |
| エコオイル RS             | ホホバ油                     | 高級アルコール工業            |
| リソカスタ MIS            | イソステアリン酸水添ヒマシ油           | 高級アルコール工業            |
| セレシン B               | セレシン                     | 日興リカ                 |
| CANDELILLA WAX SP-75 | キャンデリラワックス               | STRAHL & PITSCH INC. |
| SH245                | シクロメチコン                  | 東レ・ダウコーニング・シリコーン     |
| ネオライト 200P           | ネオペンタン酸オクチルドデシル          | 高級アルコール工業            |
| KAK TTI              | トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン    | 高級アルコール工業            |
| セレシン SP1020          | セレシン                     | 伊那貿易商会               |
| ポリワックス 500           | ポリエチレン                   | BAKER PETROLITE      |
| ハイマーレート DIS          | リンゴ酸ジイソステアリル             | 高級アルコール工業            |
| イーミックス-D             | トコフェロール                  | エーザイ                 |
| NPDC                 | ジカブリン酸ネオペンチルグリコール        | 高級アルコール工業            |
| KAK PTI              | テトライソステアリン酸ペンタエリスリチル     | 高級アルコール工業            |
| タイペーク CR-30          | 酸化チタン                    | 石原産業                 |
| ベンガラ                 | 酸化鉄                      | 矣已化成                 |
| 赤色226号               | 赤226                     | 矣已化成                 |
| Timiron MP-115       | 酸化チタン、マイカ                | メルクジャパン              |
| Sylvaclear A200V     | アミド末端ポリアミド               | 米国 ArizonaCHEMICAL   |
| KAK 139              | イソノナン酸イソトリデシル            | 高級アルコール工業            |
| プロミネンス RYH           | 合成金雲母、酸化チタン、酸化鉄          | トビー工業                |
| 赤色201号               | 赤201                     | 矣已化成                 |
| 黄色5号                 | 黄5                       | 矣已化成                 |
| Uniclear 100VG       | エステル末端ポリアミド              | 米国 ArizonaCHEMICAL   |
| KAK PTO              | テトラエチルヘキサン酸ペンタエリスリチル     | 高級アルコール工業            |
| KAK TTO              | トリエチルヘキサン酸トリメチロールプロパン    | 高級アルコール工業            |
| DCグリッターゴールド          | (PET／AI／エポキシ樹脂)ラミネート、酸化鉄 | ダイヤケムコ               |
| CEH                  | エチルヘキサン酸セチル              | 高級アルコール工業            |
| 赤色202号               | 赤202                     | 矣已化成                 |
| 青色1号                 | 青1                       | 矣已化成                 |
| J-68-NHS             | タルク                      | 米国 US Cosmetics      |

|               |              |                  |
|---------------|--------------|------------------|
| NHS-TRI-77891 | 酸化チタン        | 米国 US Cosmetics  |
| NHS-Y-77492   | 酸化鉄(黄酸化鉄)    | 米国 US Cosmetics  |
| NHS-R-77491   | 酸化鉄(赤酸化鉄)    | 米国 US Cosmetics  |
| NHS-B-77499   | 酸化鉄(黒酸化鉄)    | 米国 US Cosmetics  |
| ESCALOL 557   | メトキシケイヒ酸オクチル | ISP Technologies |

化粧料の実用特性、保存安定性及び皮膚安全性は以下のようにして評価した。

#### <実用特性>

被試験者は男子10名及び女子10名の合計20名である。各実施例及び比較例において得られた化粧料を10日間で5回使用して、塗布時の油性感、粘着性及びエモリエント性を評価した。各評価項目に対して、良好から悪いまでを6段階に分け、順次、最大点5から最小点0を与え、被試験者全体の平均値で評価した。平均値が、3.5～5.0のとき「G」、2.5～3.4のとき「M」、0～2.4のとき「B」で示した。

#### <保存安定性>

実施例及び比較例において得られた各化粧料を45°Cの恒温室に3ヶ月間保存した。その後、恒温室において、該組成物を-5°Cで1日、その後45°Cで2日保存し、この操作を5回繰返した。固形化粧料では発汗、変色を評価した。乳化化粧料では乳化状態(分離の有無)を評価した。液状化粧料では分離、着色の外観を評価した。評価結果は、異常が認められない場合を良好とし「G」で示し、やや異常が認められる程度で実用上問題がない場合を「M」で示し、異常が認められる場合を不良とし「B」で示した。

#### <皮膚安全性>

被試験者は男子10名及び女子10名の合計20名である。前腕屈側部皮膚に、実施例及び比較例において得られた各化粧の0.05gを、直径1.0cmのリント布の付いた円型パッチテスト用紺創膏を用いて24時間閉塞貼布する。紺創膏を除去した後の1時間及び24時間における被試験者20名の皮膚状態を、下記の評価基準に従い評価した。評価には、紺創膏除去後1時間後及び24時間後のうち、反応の強いほうを採用した。(+)が20名のときを「G」、(±)が1～2名であり他の被験者が(+)のときを「M」、(

±)が3名以上であり他の被験者が(ー)のとき、又は(+)～(++)が1名以上のときを「B」で示した。評価に際し、シャンプー、リンス、ヘアトリートメントは0.5%の水溶液を使用した。

(評価基準)

(皮膚状態) (評価)

紅斑、浮腫、水疱 : (++)

紅斑、浮腫 : (++)

紅斑 : (+)

軽微な紅斑 : (±)

無紅斑、無浮腫 : (ー)

[0054] 実施例1 スキンクリーム(O/W型クリーム)の製造

表6に示した組成物A及び組成物Bを、夫々別個に75～80°Cにおいて均一に溶解した。次いで、組成物Bを組成物Aに攪拌しながら添加し、ホモミキサーにより乳化した。次いで、該混合物を攪拌しながら30°Cまで冷却してスキンクリームを調製した。

[表6]

|     | 成分                 | 質量%   |
|-----|--------------------|-------|
| (A) | 1 DPG              | 10.00 |
|     | 2 スクワラン            | 8.00  |
|     | 3 合成例5のヒドロキシ化合物    | 2.00  |
|     | 4 エチルヘキサン酸ヘキシルデシル  | 7.00  |
|     | 5 ベヘニルアルコール        | 1.50  |
|     | 6 ステアリン酸ポリグリセリル-2  | 1.50  |
|     | 7 ステアリン酸ポリグリセリル-10 | 1.50  |
|     | 8 ラウリン酸ポリグリセリル-10  | 0.50  |
|     | 9 ステアリン酸ソルビタン      | 1.00  |
|     | 10 ジメチコン           | 0.30  |
|     | 11 ペンチレングリコール      | 2.50  |
| (B) | 12 グリセリン           | 5.00  |
|     | 13 ステアロイルグルタミン酸Na  | 0.40  |
|     | 14 キサンタンガム         | 0.20  |
|     | 15 カルボマー           | 0.20  |
|     | 16 精製水             | 残量    |
|     | 17 水酸化K            | 0.05  |

[0055] 比較例1 スキンクリーム(O/W型クリーム)の製造

合成例5のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例2のヒドロキシ化合物を用いた以外は、実施例1と同じにスキンクリームを調製した。

|       | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|-------|------|-------|-------|
| 実施例 1 | G    | G     | G     |
| 比較例 1 | M    | M     | G     |

実施例1のスキンクリームは、適度な油性感が得られ、良好な評価を示した。比較例1のスキンクリームはベタツキ感があり、保存安定性に劣るものであった。

[0056] 実施例2 エモリエントクリーム(W/O型クリーム)の製造

表7に示した組成物A、組成物B及び組成物Cを、夫々別個に75～80℃において均一に溶解した。次いで、組成物Bを組成物Aに攪拌しながら添加し、得られた混合物(ゲル相)に組成物Cを攪拌しながら徐々に添加した後、ホモミキサーにより乳化した。次いで、該混合物を攪拌しながら30℃まで冷却して、エモリエントクリームを調製した。

[表7]

|     |    | 成分                      | 質量%  |
|-----|----|-------------------------|------|
| (A) | 1  | イソステアリン酸ポリグリセリル-2       | 1.20 |
|     | 2  | ジイソステアリン酸ポリグリセリル-3      | 2.40 |
|     | 3  | イソステアリン酸ポリグリセリル-10      | 1.60 |
|     | 4  | スクワラン                   | 8.00 |
|     | 5  | ジエチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール    | 7.00 |
|     | 6  | 合成例6のヒドロキシ化合物           | 2.00 |
|     | 7  | (パルミチン酸／エチルヘキサン酸)デキストリン | 0.50 |
|     | 8  | マイクロクリスタリンワックス          | 4.00 |
| (B) | 9  | グリセリン                   | 8.00 |
|     | 10 | 精製水                     | 3.00 |
| (C) | 11 | ベンチレングリコール              | 3.00 |
|     | 12 | 精製水                     | 残量   |

#### [0057] 比較例2 エモリエントクリーム(W/O型クリーム)の製造

合成例6のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例1のヒドロキシ化合物を用いた以外は、実施例2と同じにエモリエントクリームを調製した。

|       | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|-------|------|-------|-------|
| 実施例 2 | G    | G     | G     |
| 比較例 2 | M    | B     | G     |

実施例2のエモリエントクリームは、適度な油性感が得られ、良好な評価を示した。比較例2のエモリエントクリームはベタツキ感があり、保存安定性に著しく劣るものであつ

た。

[0058] 実施例3 サンクリーム(W/O型)の製造

予め、ホモミキサーを用いて、表8に示した成分9を成分5及び6に分散した。組成物A、組成物B及び組成物Cを、夫々別個に75～80°Cにおいて均一に溶解した。次いで、組成物Bを組成物Aに攪拌しながら添加し、得られた混合物(ゲル相)に組成物Cを攪拌しながら徐々に加入した後、ホモミキサーにより乳化した。次いで、該混合物を攪拌しながら30°Cまで冷却して、サンクリームを調製した。

[表8]

|     | 成分   | 質量%   |
|-----|--|-------|
| (A) | 1 イソステアリン酸ポリグリセリル-2                          | 1.20  |
|     | 2 ジイソステアリン酸ポリグリセリル-3                         | 2.50  |
|     | 3 イソステアリン酸ポリグリセリル-10                         | 1.20  |
|     | 4 ラウリン酸ポリグリセリル-10                            | 0.30  |
|     | 5 スクワラン                                      | 8.00  |
|     | 6 エチルヘキサン酸ヘキシルデシル                            | 8.00  |
|     | 7 合成例4のヒドロキシ化合物                              | 1.00  |
|     | 8 (パルミチン酸/エチルヘキサン酸)デキストリン                    | 0.50  |
|     | 9 ステアリン酸アルミニウム処理 微粒子酸化チタン<br>[製品名: MT-100TV] | 9.00  |
|     | 10 マイクロクリスタリンワックス                            | 1.00  |
| (B) | 11 グリセリン                                     | 10.00 |
|     | 12 精製水                                       | 4.00  |
| (C) | 13 ベンチレングリコール                                | 3.00  |
|     | 14 精製水                                       | 残量    |

[0059] 比較例3 サンクリーム(W/O型)の製造

合成例4のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例1のヒドロキシ化合物を用いた以外は、実施例3と同じにサンクリームを調製した。

|       | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|-------|------|-------|-------|
| 実施例 3 | G    | G     | G     |
| 比較例 3 | M    | M     | G     |

実施例3のサンクリーム(W/O型)は、伸びが良く、塗布時にはさっぱりした感触が得られた。比較例3のサンクリーム(W/O型)は、伸びが悪く、ベタツキ感があるなどの欠点が見られた。

[0060] 実施例4 コンディショニングシャンプーの製造

表9記載の合成例1のヒドロキシ化合物、成分3及び4を予め加熱溶解した以外は、定法に従って、全成分を75°C～80°Cにおいて均一溶解した後30°Cまで冷却して、コンディショニングシャンプーを調製した。

[表9]

|    | 成分                     | 質量%  |
|----|------------------------|------|
| 1  | ポリクオタニウム-10            | 1.00 |
| 2  | 精製水                    | 残量   |
| 3  | イソステアリン酸ポリグリセリル-10     | 1.5  |
| 4  | ラウリン酸ポリグリセリル-10        | 1.0  |
| 5  | 合成例1のヒドロキシ化合物          | 0.5  |
| 6  | ラウリルベタイン(30%水溶液)       | 10.0 |
| 7  | コカミドDEA                | 4.0  |
| 8  | ラウリルジメチルアミノキシド(30%水溶液) | 1.0  |
| 9  | セチアレス-60ミリスチルグリコール     | 2.0  |
| 10 | ココイルメチルタウリンNa(30%水溶液)  | 27.0 |
| 11 | ラウレス硫酸Na(30%水溶液)       | 23.0 |
| 12 | ジステアリン酸グリコール           | 2.0  |
| 13 | ペンチレングリコール             | 3.0  |
| 14 | ステアラミドプロピルジメチルアミン      | 0.3  |
| 15 | クエン酸(10%水溶液)           | 3.5  |
| 16 | 高重合メチルポリシロキサン(1)       | 0.3  |

[0061] 比較例4 コンディショニングシャンプーの製造

合成例1のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例5のヒドロキシ化合物を用いた以外は、実施例4と同じにコンディショニングシャンプーを調製した。

|       | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|-------|------|-------|-------|
| 実施例 4 | G    | G     | G     |
| 比較例 4 | M    | B     | G     |

実施例4のコンディショニングシャンプーは、洗髪後の毛髪に適度な油性感を与え、ゴワツキも見られなかった。一方、比較例4のコンディショニングシャンプーは、残存する油剤が高い粘着性を示し、毛髪に違和感が認められた。

[0062] 実施例5 リンスの製造

表10に示した組成物A、組成物B及び組成物Cを、夫々別個に75~80°Cにおいて均一に溶解した。次いで、組成物Bを組成物Aに攪拌しながら添加し、ホモミキサーにより乳化した(組成物A+B)。更に、攪拌しながら(組成物A+B)に組成物Cを添加し、該混合物を攪拌しながら30°Cまで冷却して、リンスを調製した。

[表10]

|     |    | 成分                   | 質量%  |
|-----|----|----------------------|------|
| (A) | 1  | ジエチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール | 1.00 |
|     | 2  | ラウリン酸ポリグリセリル-10      | 0.50 |
|     | 3  | トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2  | 1.00 |
|     | 4  | 合成例2のヒドロキシ化合物        | 1.00 |
|     | 5  | ステアリン酸グリセリル          | 1.00 |
|     | 6  | パルミチン酸セチル            | 0.50 |
|     | 7  | セトステアリルアルコール         | 1.60 |
|     | 8  | ベヘニルアルコール            | 0.40 |
|     | 9  | ベヘントリモニウムクロリド        | 2.70 |
|     | 10 | クオタニウム-18            | 0.30 |
|     | 11 | DPG                  | 2.00 |
|     | 12 | ステアレス-3              | 1.30 |
|     | 13 | ステアレス-6              | 1.80 |
| (B) | 14 | ヒドロキシプロピルメチルセルロース    | 0.40 |
|     | 15 | DPG                  | 1.25 |
|     | 16 | メチルパラベン              | 0.11 |
|     | 17 | フェノキシエタノール           | 0.50 |
|     | 18 | ポリクオタニウム-7           | 1.00 |
|     | 19 | 精製水                  | 残量   |
|     | 20 | 加水分解シルク              | 0.01 |
| (C) | 21 | 高重合メチルポリシロキサン(1)     | 0.30 |
|     | 22 | クエン酸(10%水溶液)         | 0.10 |
|     | 23 | クエン酸Na(10%水溶液)       | 0.40 |

[0063] 比較例5 リンスの製造

合成例2のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例6のヒドロキシ化合物を用いる以外は、実施例5と同じにリンスを調製した。

|       | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|-------|------|-------|-------|
| 実施例 5 | G    | G     | G     |
| 比較例 5 | B    | M     | G     |

実施例5のリンスは、洗髪後の毛髪に適度な油性感を与え、ゴワツキも見られなかつた。一方、比較例5のリンスは、洗髪後の櫛通りが悪く、毛髪が櫛に引っかかるなどの欠点が見られた。

[0064] 実施例6 ヘアトリートメントの製造

表11に示した組成物A、組成物B及び組成物Cを、夫々別個に75～80°Cにおいて均一に溶解した。次いで、組成物Bを組成物Aに攪拌しながら添加し、ホモミキサーにより乳化した(組成物A+B)。更に、攪拌しながら(組成物A+B)に組成物Cを添加し、該混合物を攪拌しながら30°Cまで冷却して、ヘアトリートメントを調製した。

[表11]

|     |    | 成分                   | 質量%  |
|-----|----|----------------------|------|
| (A) | 1  | ホホバ油                 | 1.00 |
|     | 2  | ジエチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール | 3.00 |
|     | 3  | ラウリン酸ポリグリセリル-10      | 0.50 |
|     | 4  | トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2  | 2.00 |
|     | 5  | イソステアリン酸水添ヒマシ油       | 1.00 |
|     | 6  | 合成例3のヒドロキシ化合物        | 2.00 |
|     | 7  | ステアリン酸グリセリル          | 1.00 |
|     | 8  | パルミチン酸セチル            | 0.50 |
|     | 9  | セトステアリルアルコール         | 4.40 |
|     | 10 | ベヘニルアルコール            | 1.10 |
|     | 11 | ベントリモニウムクロリド         | 2.70 |
|     | 12 | クオタニウム-18            | 0.40 |
|     | 13 | DPG                  | 2.00 |
|     | 14 | ステアレス-3              | 1.50 |
|     | 15 | ステアレス-6              | 1.50 |
|     | 16 | ジメチコン                | 1.00 |
| (B) | 17 | ヒドロキシプロピルメチルセルロース    | 0.30 |
|     | 18 | ペンチレングリコール           | 3.00 |
|     | 19 | ポリクオタニウム-7           | 1.00 |
|     | 20 | 精製水                  | 残量   |
|     | 21 | 加水分解シルク              | 0.01 |
| (C) | 22 | 高重合メチルポリシロキサン(1)     | 1.00 |

[0065] 比較例6 ヘアトリートメントの製造

合成例3のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例8のヒドロキシ化合物を用いた以外は、実施例6と同じにリンスを調製した。

|       | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|-------|------|-------|-------|
| 実施例 6 | G    | G     | G     |
| 比較例 6 | M    | M     | G     |

実施例6のヘアトリートメントは、洗髪後の毛髪に適度な油性感を与え、ゴワツキも見られなかった。一方、比較例6のヘアトリートメントは、洗髪後の油性感に乏しく、保存安定性にも劣るものであった。

[0066] 実施例7 ヘアワックスの製造

表12に示した組成物A及び組成物Bを、夫々別個に75～80°Cにおいて均一に溶解した。次いで、組成物Aを組成物Bに攪拌しながら添加し、ホモミキサーにより乳化した。次いで、該混合物を攪拌しながら30°Cまで冷却して、ヘアワックスを調製した。

[表12]

|     | 成分                     | 質量% |
|-----|------------------------|-----|
| (A) | 1 合成例 4 のヒドロキシ化合物      | 3.0 |
|     | 2 ジエチルヘキサン酸ネオペンチルグリコール | 5.1 |
|     | 3 セレシン [製品名: セレシン B]   | 3.9 |
|     | 4 キャンデリラワックス           | 5.2 |
|     | 5 イソステアリン酸ポリグリセリル-2    | 2.2 |
|     | 6 イソステアリン酸ポリグリセリル-10   | 3.8 |
|     | 7 ジメチコン                | 2.0 |
|     | 8 シクロメチコン              | 1.0 |
|     | 9 ベヘニルアルコール            | 2.7 |
|     | 10 ステアリン酸グリセリル         | 2.7 |
|     | 11 ペンチレングリコール          | 3.0 |
|     | 12 ステアレス-6             | 1.0 |
| (B) | 13 ステアロイルグルタミン酸Na      | 0.6 |
|     | 14 ヒドロキシプロピルメチルセルロース   | 0.6 |
|     | 15 精製水                 | 残量  |

[0067] 比較例7 ヘアワックスの製造

合成例4のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例4のヒドロキシ化合物を用いる以外は、実施例7と同じにヘアワックスを調製した。

|       | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|-------|------|-------|-------|
| 実施例 7 | G    | G     | G     |
| 比較例 7 | M    | M     | G     |

実施例7のヘアワックスは、洗髪後の毛髪に適度な油性感を与え、毛髪のセット効果が高かった。一方、比較例7のヘアワックスは、塗布時にベタツキ感が強く、櫛通りが悪いなどの欠点が見られた。

[0068] 実施例8 リップクリームの製造

表13に示した全成分を95～100°Cにおいて均一に溶解し、脱泡した。次いで、適当な金型に流し込んだ後、冷却して、リップクリームを調製した。

[表13]

|   | 成分                        | 質量%   |
|---|---------------------------|-------|
| 1 | 合成例 5 のヒドロキシ化合物           | 17.00 |
| 2 | ネオペンタン酸オクチルドデシル           | 24.00 |
| 3 | トリイソステアリン酸トリメチロールプロパン     | 22.99 |
| 4 | マイクロクリスタリンワックス (融点: 78°C) | 4.00  |
| 5 | セレシン (融点: 73～76°C)        | 6.00  |
| 6 | ポリエチレン (融点: 88°C)         | 5.00  |
| 7 | リンゴ酸ジイソステアリル              | 15.00 |
| 8 | トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2       | 6.00  |
| 9 | d-δ-トコフェロール               | 0.01  |

[0069] 比較例8 リップクリームの製造

合成例5のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例1のヒドロキシ化合物を用いた以外は、実施例8と同じにリップクリームを調製した。

|       | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|-------|------|-------|-------|
| 実施例 8 | G    | G     | G     |
| 比較例 8 | M    | B     | G     |

実施例8のリップクリームは、塗布時の伸びが良く滑らかな感触であり、5°C、25°C、35°Cの各々の温度で保存したときの硬度変化が少なく(5°Cでの硬度:0.55N、25°Cでの硬度:0.30N、35°Cでの硬度:0.17N、)、形状保持特性に優れるものであった。一方、比較例8のリップクリームは、発汗を生じ、保存安定性に劣るものであった。また、温度変化による硬度変化が大きく(5°Cでの硬度:0.65N、25°Cでの硬度:0.22N、35°Cでの硬度:0.08N、)、塗布時には伸びが悪く、ベタツキ感が生じるなどの欠点が見られた。硬度は、EZ-Test-20N(島津製作所製)を用いて測定した。針径1.0mm φ、試験速度10mm/minの条件下で針入深度10mmの応力値(N)を測定し、最大値を硬度とした。

[0070] 実施例9 リップスティックの製造

表14に示した成分7及び成分9~13は、予め、三本ローラーにて均一分散した。残りの全成分と前記分散物を95~100°Cにおいて均一に溶解し、脱泡した。次いで、適当な金型に流し込んだ後、冷却してリップスティックを調製した。

[表14]

|    | 成分                        | 質量%   |
|----|---------------------------|-------|
| 1  | 合成例 1 のヒドロキシ化合物           | 18.00 |
| 2  | ジカプリン酸ネオベンチルグリコール         | 22.79 |
| 3  | テトライソステアリン酸ペントエリスリチル      | 19.00 |
| 4  | マイクロクリスタリンワックス (融点: 78°C) | 5.50  |
| 5  | キャンデリラワックス (融点: 68~74°C)  | 5.80  |
| 6  | ポリエチレン (融点: 88°C)         | 5.70  |
| 7  | リンゴ酸ジイソステアリル              | 10.00 |
| 8  | トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2       | 6.00  |
| 9  | 酸化チタン [製品名: タイペーク CR-30]  | 1.00  |
| 10 | 酸化鉄 [ベンガラ]                | 1.20  |
| 11 | 赤色226号                    | 0.20  |
| 12 | 酸化チタン、マイカ [酸化チタン被覆雲母]     | 4.80  |
| 13 | d-δ-トコフェロール               | 0.01  |

[0071] 比較例9 リップスティックの製造

合成例1のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例2のヒドロキシ化合物を用いた以外は、実施例9と同じにリップスティックを調製した。

|       | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|-------|------|-------|-------|
| 実施例 9 | G    | G     | G     |
| 比較例 9 | B    | M     | G     |

実施例9のリップスティックは、塗布時の伸びが良く、5°C、25°C、35°Cの各々の温度で保存したときの硬度変化が少なく(5°Cでの硬度:0.57N、25°Cでの硬度:0.31N、35°Cでの硬度:0.15N)、形状保持特性に優れるものであった。一方、比較例9のリップスティックは、ベタツキ感が強く、実用特性に劣るものであった。また、温度変化による硬度変化が大きかった(5°Cでの硬度:0.63N、25°Cでの硬度:0.21N、35°Cでの硬度:0.06N)。

[0072] 実施例10 ペースト状リップグロスの製造

表15に示した成分1～3及び5を90～100°Cにおいて均一に溶解する。一方、成分4に成分6～10を同一温度で均一分散する。次いで、これらを均一に混合した後、30°Cまで冷却して、ペースト状リップグロスを調製した。

[表15]

|    | 成分                   | 質量%   |
|----|----------------------|-------|
| 1  | 合成例7のヒドロキシ化合物        | 40.00 |
| 2  | テトライソステアリン酸ペンタエリスリチル | 35.00 |
| 3  | エチルヘキサン酸セチル          | 3.00  |
| 4  | リンゴ酸ジイソステアリル         | 13.77 |
| 5  | トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2  | 5.00  |
| 6  | 酸化チタン                | 1.50  |
| 7  | 酸化鉄〔ベンガラ〕            | 1.50  |
| 8  | 赤色201号               | 0.10  |
| 9  | 赤色202号               | 0.08  |
| 10 | 青色1号                 | 0.05  |

[0073] 比較例10 ペースト状リップグロスの製造

合成例7のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例3のヒドロキシ化合物を用いた以外は、実施例10と同じにペースト状リップグロスを調製した。

|        | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|--------|------|-------|-------|
| 実施例 10 | G    | G     | G     |
| 比較例 10 | M    | M     | G     |

実施例10のペースト状リップグロスは、唇に適度な被膜感を与え、伸びが良く、ベタツキも少なかった。一方、比較例10のペースト状リップグロスは、ベタツキ感が強く、実用特性に劣るものであった。

[0074] 実施例11 リップグロス(パレットタイプ)の製造

表16に示した成分1～4及び6を90～100°Cにおいて均一に溶解した。一方、成分5に

成分8～9を同一温度で均一分散する。次いで、これらを均一に混合した後、成分7を添加して均一混合する。次いで、皿状の容器に流し込み30℃まで冷却して、リップグロスを調製した。

[表16]

|   | 成分                  | 質量%   |
|---|---------------------|-------|
| 1 | 合成例2のヒドロキシ化合物       | 25.00 |
| 2 | アミド末端ポリアミド          | 6.00  |
| 3 | エチルヘキサン酸ヘキシルデシル     | 36.50 |
| 4 | イソノナン酸イソトリデシル       | 8.00  |
| 5 | リンゴ酸ジイソステアリル        | 15.00 |
| 6 | トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2 | 6.00  |
| 7 | 合成金雲母、酸化チタン、酸化鉄     | 3.00  |
| 8 | 赤色201号              | 0.20  |
| 9 | 黄色5号                | 0.30  |

[0075] 比較例11 リップグロス(パレットタイプ)の製造

合成例2のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例8のヒドロキシ化合物を用いる以外は、実施例11と同じにリップグロスを調製した。

|        | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|--------|------|-------|-------|
| 実施例 11 | G    | G     | G     |
| 比較例 11 | M    | B     | G     |

実施例11のリップグロスは、唇に適度な被膜感を与え、伸びが良く、ベタツキも少なかった。一方、比較例11のリップグロスは、塗布時の被膜感に乏しく、実用特性に劣るものであった。

[0076] 実施例12 リップグロス(パレットタイプ)の製造

表17に示した成分1～4及び6を90～100℃において均一に溶解した。一方、成分5に成分8～9を同一温度で均一分散する。次いで、これらを均一に混合した後、成分7を添加して均一混合する。次いで、皿状の容器に流し込み30℃まで冷却して、リップグ

ロスを調製した。

[表17]

|   | 成分                       | 質量%   |
|---|--------------------------|-------|
| 1 | 合成例6のヒドロキシ化合物            | 38.50 |
| 2 | エステル末端ポリアミド              | 4.00  |
| 3 | テトラエチルヘキサン酸ペンタエリスリチル     | 25.00 |
| 4 | トリエチルヘキサン酸トリメチロールプロパン    | 10.00 |
| 5 | リンゴ酸ジイソステアリル             | 12.00 |
| 6 | トリイソステアリン酸ポリグリセリル-2      | 5.00  |
| 7 | (PET/AI/エポキシ樹脂)ラミネート、酸化鉄 | 5.00  |
| 8 | 赤色201号                   | 0.20  |
| 9 | 黄色5号                     | 0.30  |

[0077] 比較例12 リップグロス(パレットタイプ)の製造

合成例6のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例6のヒドロキシ化合物を用いた以外は、実施例12と同じにリップグロスを調製した。

|        | 実用特性 | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|--------|------|-------|-------|
| 実施例 12 | G    | G     | G     |
| 比較例 12 | M    | M     | G     |

実施例12のリップグロスは、唇に適度な被膜感を与え、伸びが良く、ベタツキも少なかった。一方、比較例12のリップグロスは、塗布時の被膜感に乏しく、実用特性に劣るものであった。

[0078] 実施例13 ファンデーションの製造

表18に示した成分1～5、11～12を90℃において均一に溶解し、ホモディスパーによる攪拌を行いながら、成分6～10を加えて均一分散させる。次いで、該組成物を脱泡し、金皿に流し込み成型して、ファンデーションを調製した。

[表18]

| 成分                                    | 質量%   |
|---------------------------------------|-------|
| 1 合成例 4 のヒドロキシ化合物                     | 3.00  |
| 2 ポリエチレンワックス (融点: 88°C)               | 5.00  |
| 3 セレシン (融点: 73~76°C)<br>[セレシン SP1020] | 8.00  |
| 4 エチルヘキサン酸ヘキシルデシル                     | 残量    |
| 5 シクロメチコン                             | 10.00 |
| 6 タルク                                 | 6.00  |
| 7 酸化チタン                               | 10.00 |
| 8 酸化鉄 [赤酸化鉄]                          | 1.50  |
| 9 酸化鉄 [黄酸化鉄]                          | 3.00  |
| 10 酸化鉄 [黒酸化鉄]                         | 1.50  |
| 11 メキシケイヒ酸オクチル                        | 2.00  |
| 12 d-δトコフェロール                         | 0.05  |

[0079] 比較例13 ファンデーションの製造

合成例4のヒドロキシ化合物に替えて、比較合成例3のヒドロキシ化合物を用いた以外は、実施例13と同じにファンデーションを調製した。

| 実用特性   | 保存安定性 | 皮膚安全性 |
|--------|-------|-------|
| 実施例 13 | G     | G     |
| 比較例 13 | M     | M     |

実施例13のファンデーションは、皮膚に塗布した際にベタツキ感が少なく、実用特性に優れていた。一方、比較例13のファンデーションは、塗布時のベタツキ感が強く、実用特性に劣るものであった。

産業上の利用可能性

[0080] 本発明のヒドロキシ化合物を含む化粧料は、例えば、O/W型クリーム、W/O型クリーム、サンケアクリーム、シャンプー、リンス、ヘアトリートメント、ヘアワックス、リップクリーム、リップスティック、ペースト状リップグロス、固形状リップグロス、ファンデーション等に

使用し得る。

## 請求の範囲

- [1] 2価以上のアルコール、1価のカルボン酸及びダイマー酸を反応して得られるヒドロキシ化合物を含有する化粧料において、ヒドロキシ化合物が、ジグリセリンとイソステアリン酸とを反応し、次いで、得られたエステル化合物とダイマー酸とを反応して得られ、かつ該反応におけるジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比が1.0:1.4～1.6:0.5～0.8であることを特徴とする化粧料。
- [2] ジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比が1.0:1.45～1.55:0.55～0.75であるところの請求項1記載の化粧料。
- [3] ジグリセリン、イソステアリン酸及びダイマー酸のモル当量比が1.0:1.47～1.53:0.6～0.7であるところの請求項1記載の化粧料。
- [4] ヒドロキシ化合物の水酸基価が30～80であるところの請求項1～3のいずれか一つに記載の化粧料。
- [5] ヒドロキシ化合物の水酸基価が40～70であるところの請求項1～3のいずれか一つに記載の化粧料。
- [6] ヒドロキシ化合物の粘度(60°C)が2,000～15,000mPa・sであるところの請求項1～5のいずれか一つに記載の化粧料。
- [7] ヒドロキシ化合物の粘度(60°C)が2,500～10,000mPa・sであるところの請求項1～5のいずれか一つに記載の化粧料。
- [8] ヒドロキシ化合物の粘度(60°C)が3,000～8,000mPa・sであるところの請求項1～5のいずれか一つに記載の化粧料。
- [9] ヒドロキシ化合物の数平均分子量が2,000～7,000であるところの請求項1～8のいずれか一つに記載の化粧料。
- [10] ヒドロキシ化合物の数平均分子量が3,000～6,000であるところの請求項1～8のいずれか一つに記載の化粧料。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/023287

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**A61K8/37(2006.01), A61Q1/00(2006.01), A61Q5/00(2006.01), A61Q19/00 (2006.01)**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

**A61K8/37, A61Q1/00, A61Q5/00, A61Q19/00**

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

|                           |           |                            |           |
|---------------------------|-----------|----------------------------|-----------|
| Jitsuyo Shinan Koho       | 1922-1996 | Jitsuyo Shinan Toroku Koho | 1996-2006 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2006 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2006 |

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                     | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| P, X      | JP 2005-179377 A (KOKYU ARUKORU KOGYO KK),<br>07 July, 2005 (07.07.05),<br>Full text<br>(Family: none) | 1-10                  |
| A         | JP 2004-256515 A (NIPPON SEIKA KK),<br>16 September, 2004 (16.09.04),<br>Full text<br>(Family: none)   | 1-10                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

|  |  |
|--|--|
| * Special categories of cited documents: |  |
| "A"                                      | document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance   |
| "E"                                      | earlier application or patent but published on or after the international filing date  |
| "L"                                      | document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  |
| "O"                                      | document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means   |
| "P"                                      | document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed   |
| "T"                                      | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "X"                                      | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "Y"                                      | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "&"                                      | document member of the same patent family  |

Date of the actual completion of the international search  
09 March, 2006 (09.03.06)

Date of mailing of the international search report  
20 March, 2006 (20.03.06)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A61K8/37 (2006.01), A61Q1/00 (2006.01), A61Q5/00 (2006.01), A61Q19/00 (2006.01)

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. A61K 8/37, A61Q 1/00, A61Q 5/00, A61Q 19/00

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

|             |            |
|-------------|------------|
| 日本国実用新案公報   | 1922-1996年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1971-2006年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1996-2006年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1994-2006年 |

## 国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                     | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| P, X            | JP 2005-179377 A (KOKYU ARUKORU KOGYO KK) 2005.07.07,<br>全文 (ファミリーなし) | 1-10             |
| A               | JP 2004-256515 A (NIPPON SEIKA KK) 2004.09.16,<br>全文 (ファミリーなし)        | 1-10             |

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

|   |   |         |
|---|---|---------|
| 国際調査を完了した日<br>09.03.2006  | 国際調査報告の発送日<br>20.03.2006                              |         |
| 国際調査機関の名称及びあて先<br>日本国特許庁 (ISA/JP)<br>郵便番号 100-8915<br>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号 | 特許庁審査官（権限のある職員）<br>清野 千秋<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3451 | 4C 3127 |